
CONTROL MINERALÓGICO Y QUÍMICO DE LAS PROPIEDADES CERÁMICAS DE ARCILLAS INDUSTRIALES

Trabajo Fin de Grado



Autor

Jorge Pardo Maylín

Directoras

Blanca Bauluz Lázaro y María José Mayayo Burillo

Facultad de Ciencias, Grado en Geología

Curso 2019/2020

ÍNDICE

ABSTRACT	2
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	3
1.1 INTRODUCCIÓN	3
1.2 OBJETIVOS	5
2. METODOLOGÍA	5
2.1 MATERIALES	5
2.2 TRABAJO DE LABORATORIO	6
2.2.1 Molienda y tamizado	6
2.2.2 Separación de fracciones	6
2.2.3 Preparación de muestras para difracción de Rayos-X	7
2.3 ESTUDIO MINERALÓGICO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	8
2.3.1 Estudio cualitativo por DRX	8
2.3.2 Estudio semicuantitativo	8
2.4 ANÁLISIS QUÍMICOS POR FRX	9
2.5 ANÁLISIS GRANULOMÉTRICOS	9
3. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	9
3.1 ANÁLISIS MINERALÓGICO POR DRX	9
3.1.1 Muestra total	10
3.1.2 Fracción 100-63 μ	11
3.1.3 Fracción 63-20 μ	11
3.1.4 Fracción 20-2 μ	12
3.1.5 Fracción 2-1 μ	13
3.1.6 Fracción <1 μ	14
3.2 ANÁLISIS GRANULOMÉTRICOS	15
3.3 ANÁLISIS QUÍMICOS	16
3.4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	17
4. CONCLUSIONS	21
5. BIBLIOGRAFÍA	21
6. ANEXOS	

ABSTRACT

This study is based on the mineralogical, chemical and granulometric characterization of six clay-rich samples from the Escucha Formation in the Oliete-Gargallo area (Teruel). These samples are used for the manufacturing of white ceramics, specifically they are used to produce sanitary ware.

The study has two aims: firstly, to evaluate the relation between the mineralogical, chemical and granulometric properties of the analyzed clays with the viscosity and fluency of the clay/water mixtures (ceramic slips), since the fluency is one of the parameters that indicates if they are appropriate for their application in sanitary ware. On the other hand, the study also aims to suggest implementing corrective measures to improve the behavior of these clays.

To carry out the proposed objectives, the whole samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) to determine their mineralogy, X-ray fluorescence (XRF) were used to analyze their major element contents and granulometric analyses were also performed. Additionally, several fractions, such as 100-63 μ , 63-20 μ , 20-2 μ , 2-1 μ , < 1 μ were also analyzed by XRD.

According to their fluency characteristics, two groups of samples have been distinguished. The results obtained indicate that samples of group 1 (57, 575 and EDOFI) have some similarities between samples, that constitute the group 1. These similarities are absence of siderite, high SiO₂ and quartz content and low Al₂O₃ and clay mineral content). On the other hand, samples of the group 2 (JR-644, JR-678 and M-12) have in common that they contain siderite, low SiO₂ and quartz content and high Al₂O₃ and clay mineral content). Therefore, the presence/absence of siderite, the SiO₂, Al₂O₃, quartz and clay mineral contents influence the fluency of the clay/water mixture.

The corrective measures proposed are to eliminate the siderite content in the 100-63 μ fraction by sieving and increase the quartz content in this fraction. In this way, it will be possible that the viscosity values of the group 2 samples reach similar values to the group 1 samples, improving the characteristics of the samples for the manufacturing of white ceramics (sanitary ware).

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN

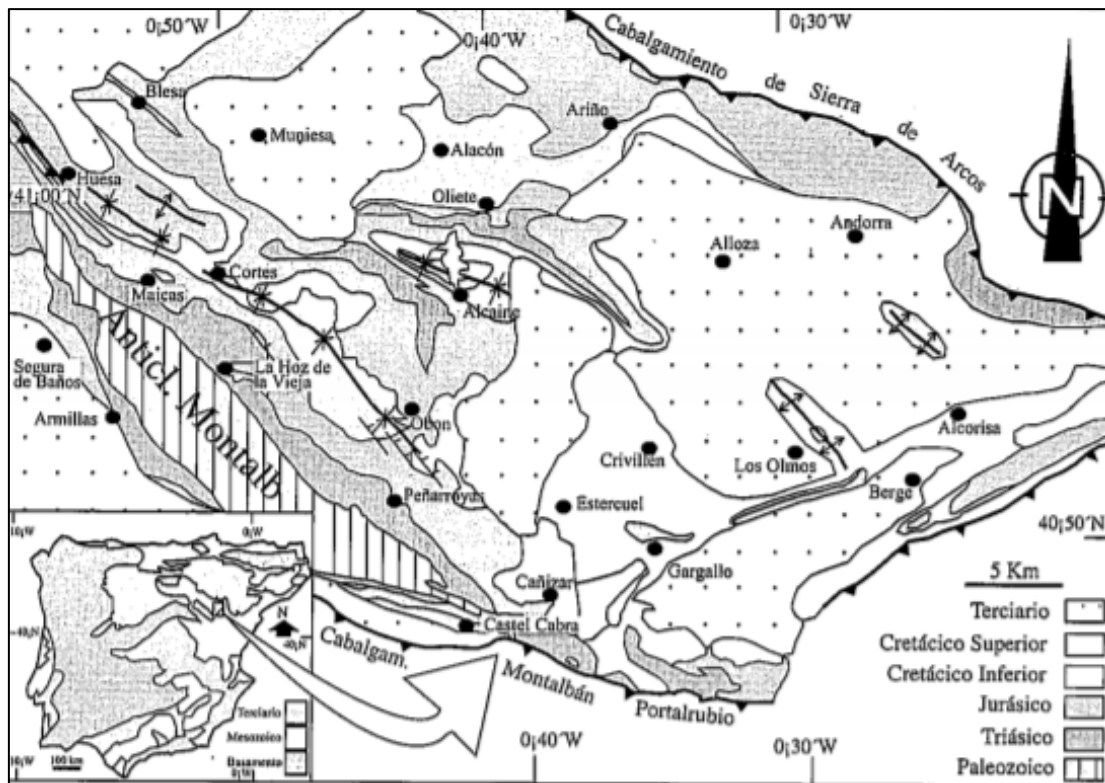
La Formación Escucha, definida por Aguilar *et al.*, (1971) es una formación geológica constituida por depósitos detríticos finos alternados con capas de carbón. Es de edad Albiense (Cretácico Inferior) y se encuentra en la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica (Cuenca Ibérica). Según Salas y Casas (1993), la Fm Escucha es considerada la última unidad sinrift depositada durante el rifting Jurásico superior-Cretácico inferior que afectó a la Cuenca Ibérica. Durante este periodo de tiempo se produjo una sedimentación típica de un medio marino costero, que posteriormente evolucionó a un ambiente deltaico y de marisma con influencia mareal, lo que dio lugar al depósito de la Fm Escucha (Querol *et al.*, 1992). Esta formación geológica puede dividirse en tres miembros (Inferior, Medio y Superior). El Miembro Inferior contiene lutitas, calizas, areniscas y carbón. El Medio contiene arcillas, limos y carbón (potente), y el Miembro Superior contiene limos, areniscas y lutitas carbonosas (Querol *et al.*, 1992).

Las arcillas de la Fm Escucha se incluyen dentro de los yacimientos tipo Ball Clays, explotadas en la cuenca de Oliete-Ariño (Figura 1), en la provincia de Teruel. Este tipo de arcillas, de origen sedimentario, se caracterizan por ser altamente plásticas y fácilmente dispersables en agua. Su composición es caolinítico-illítica, y poseen un color blanco tras la cocción. (Sanfeliu Montolio y Cepriá., 2001). El filosilicato dominante en este tipo de yacimientos es la caolinita, aunque la illita frecuentemente también es un componente esencial (Manning, 1995).

El término arcilla se refiere a un material natural compuesto por minerales de grano fino (con un diámetro inferior a 2μ), principalmente filosilicatos que tienen un comportamiento plástico, y por lo tanto confieren plasticidad al material. Este material adquiere consistencia al secarse y resistencia al cocer (Sánchez, 2001).

Las arcillas que se explotan en este lugar son arcillas de cocción blanca, destinada en general para fabricar cerámica blanca. Entre sus aplicaciones industriales destacan la fabricación de loza, porcelana sanitaria, gres porcelánico y materiales refractarios (Sanfeliu Montolio y Cepriá., 2001).

Concretamente, las muestras estudiadas en este trabajo se usan para la manufactura de cerámica para sanitarios. La cerámica sanitaria, además de ser blanca, es no porosa y con acabado esmaltado. La materia prima utilizada es arcilla caolinífera con cuarzo y feldespatos, y su temperatura de cocción va desde 1200°C a 1600°C (González Díez., 2003).



Para la realización de este trabajo, la empresa suministró seis muestras con comportamientos variables en cuanto a la viscosidad de las barbotinas elaboradas al mezclar las muestras con agua. Estas barbotinas se utilizan para la fabricación de cerámicas para sanitarios, cuyo método de fabricación es por moldeo.

Las muestras suministradas tienen los siguientes valores de viscosidad (medida en grados gallemp):

- Muestra 57: 201°G
- Muestra 575: 277°G
- Muestra EDOFI: 217°G
- Muestra JR-644: No lee ningún valor.
- Muestra JR-678: 103°G.
- Muestra M-12: 99°G.

En concreto, las muestras 57, 575 y EDOFI presenta una buena viscosidad que facilita la fabricación de los cuerpos cerámicos. Constituirán el grupo 1. En contraste, las muestras, JR-644, JR-678 y M-12, que tienen baja viscosidad y no son apropiadas para la fabricación, constituirán el grupo 2.

1.2 OBJETIVOS

En líneas generales se pretende poner de manifiesto las competencias adquiridas durante el Grado en Geología. Para ello se realiza un trabajo original, con resultados propios, llevando a cabo actividades de gabinete y laboratorio.

Concretamente, el trabajo tiene dos objetivos:

- Determinar la relación existente entre las propiedades mineralógicas, químicas y granulométricas de las seis muestras arcillosas suministradas y la viscosidad de las barbotinas fabricadas con ellas, ya que éste es uno de los parámetros que indica si son aptas para su uso en la fabricación de cerámicas de sanitarios.
- Plantear medidas correctoras que mejoren el parámetro de la fluidez, por tanto, el comportamiento cerámico de estas arcillas.

Las actividades desarrolladas para conseguir los objetivos propuestos son las siguientes:

1. Revisión bibliográfica sobre los materiales objeto de estudio.
2. Determinación por difracción de rayos X (DRX) de la mineralogía de las muestras totales y de las diferentes fracciones granulométricas.
3. Determinación de la composición química en elementos mayores de las muestras totales por fluorescencia de rayos X (FRX).
4. Determinación de las distribuciones granulométricas.
5. Tratamiento y comparación de los datos obtenidos.
6. Correlación de los datos obtenidos con las propiedades relativas a su viscosidad en el proceso cerámico.
7. Establecer medidas correctoras para mejorar el comportamiento cerámico de las arcillas.
8. Elaboración de conclusiones y de la memoria final.

2. METODOLOGÍA

2.1 MATERIALES

Para llevar a cabo el presente estudio se disponía de seis muestras arcillosas, proporcionadas por la empresa Euroarce que se dedica a la exploración, explotación y diseño de productos cerámicos a partir de arcillas industriales. Las muestras objeto de estudio habían sido tamizadas en húmedo en tamiz de 100 μ en los laboratorios de la empresa. Las muestras (Tabla 1) son arcillas illítico-caoliníferas de la Fm. Escucha (Cretácico Inferior) de la zona de Ariño (Teruel).

Tabla 1.

En la columna de la izquierda las siglas proporcionadas por la empresa. A la derecha, las siglas abreviadas y utilizadas en este trabajo.

SIGLAS ORIGINALES	SIGLAS ABREVIADAS
57 PLANTA LECHERAS	57
575-576	575
ED-OFI PLANTA	EDOFI
JR-644 R	JR-644
JR-678-679	JR-678
M-12	M-12

Para facilitar el trabajo y la redacción, se abrevian las siglas originales de las muestras.

2.2 TRABAJO DE LABORATORIO

2.2.1 Molienda y tamizado



En primer lugar, como las muestras estaban consolidadas tras el tamizado en húmedo (Figura 2), se llevó a cabo un machaqueo. Seguidamente, se separaron unos 5 gramos representativos de cada muestra para su estudio granulométrico. Posteriormente, se separaron unos 10 grs, que fueron molidos y tamizados en seco por un tamiz de luz de malla de 53μ . De los 10 gramos molidos y tamizados, se separaron 5 gr para realizar análisis de elementos mayores por FRX y el resto se utilizó para el estudio de DRX de la muestra total.

Para la separación de fracciones se utilizaron el orden de 500-600 grs de muestra, sin triturar ni moler.

Figura 2. Fragmentos de una de las muestras.

2.2.2 Separación de fracciones

Se separaron por centrifugación y/o decantación las siguientes fracciones de cada muestra a partir de la muestra triturada: $>250\mu$, $250-63\mu$, $63-20\mu$, $20-2\mu$, $2-1\mu$ y $<1\mu$.

Las muestras suministradas por la empresa ya estaban lavadas en húmedo por un tamiz de 100μ , pero los análisis granulométricos mostraban en todas las muestras una población de tamaños superiores a 200μ . Se decidió entonces utilizar un tamiz de 250μ , y de este modo se comprobó que no había partículas de esos tamaños, y que posiblemente el análisis granulométrico había medido agregados de arcillas. Al

comprobar que no había partículas superiores a 250μ y que las muestras suministradas eran de granulometría inferior a 100μ , la fracción más gruesa estudiada ha sido la fracción $100-63\mu$.

Con objetivo de separar las fracciones granulométricas arena y limo se utilizaron los tamices de 63 y 20μ respectivamente, y para separar la fracción de tamaño arcilla, se centrifugaron las muestras para extraer la fracción $< 2\mu$. Adicionalmente, se separaron por centrifugación las fracciones entre 2 y 1μ , y la inferior a 1μ para determinar mineralogía de arcillas en estas fracciones finas.

Previamente al tamizado y al proceso de centrifugación, se prepararon suspensiones de arcilla y agua destilada para que fueran disgregadas usando agitadores (marca Heidolph).

Las fracciones $100-63\mu$ y $63-20\mu$ se separaron por tamizado en húmedo. A partir de la $<20\mu$, por centrifugación se extrajeron las fracciones $20-2\mu$, $2-1\mu$ y $<1\mu$, usando una centrifugadora marca Hettich (Zentrifugen) Universal 320. Las condiciones de trabajo de la centrifugadora fueron de 580 r.p.m durante $3,36$ minutos para extraer la fracción $20-2\mu$. Para las fracciones $2-1\mu$ y $< 1\mu$ la centrifugadora trabajó a 1180 r.p.m durante $3,33$ minutos.

2.2.3 Preparación de muestras para difracción de Rayos-X

A partir de la muestra total y de las fracciones entre $100-63\mu$ se elaboraron preparaciones desorientadas (Figura 3), una vez molidas y tamizadas con tamiz de 53μ .



Figura 3. Muestras desorientadas listas para ser analizadas en el difractómetro de polvo.



Con las fracciones inferiores a 63μ , se elaboraron agregados orientados (AO), dos por cada muestra. El aspecto de un agregado orientado puede verse en la Figura 4. Para esto, se prepararon suspensiones homogéneas de cada fracción con agua destilada y se depositaron con ayuda de un pincel en un porta de vidrio, de tal manera que las arcillas de morfología laminar se orientaron con el plano (001) paralelo al vidrio, consiguiendo así aumentar las reflexiones basales y minimizar las reflexiones que no sean basales. Posteriormente se dejaron secar al aire a temperatura ambiente.

Figura 4. Agregado orientado.

2.3 ESTUDIO MINERALÓGICO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

2.3.1 Estudio cualitativo por DRX

Se utilizó un difractómetro de polvo Philips PW1729 equipado con rendija automática, monocromador de grafito y radiación $\text{CuK}\alpha$, trabajando a 40 Kv y 30 mA. X PowderX es el software utilizado para realizar el registro de los difractogramas (Martin, 2016).

Se obtuvieron difractogramas de las muestras totales y de las fracciones superiores a 63μ registrados entre $3-60^\circ 2\theta$, con una velocidad del goniómetro de $0,1^\circ 2\theta/\text{s}$ y un tiempo de integración de 0,4 seg.

Se obtuvieron también difractogramas de agregado orientado de las fracciones inferiores a 63μ entre $3-30^\circ 2\theta$, velocidad del goniómetro $0,03^\circ 2\theta/\text{s}$ y tiempo de integración 0,6 seg. Se analizaron los agregados secados al aire, y también solvatados con etilenglicol durante 48h, a 60°C (Brunton, 1955). Los agregados orientados se solvatan con etilenglicol para comprobar si se produce un desplazamiento en las reflexiones, y determinar por lo tanto si existen o no arcillas hinchables.

A partir de estos difractogramas se identificaron los minerales presentes en cada muestra.

2.3.2 Estudio semicuantitativo

Para la realización de los análisis semicuantitativos de las muestras totales y fracciones superiores a 63μ , se utilizaron las reflexiones y poderes reflectantes de la Tabla 2. Como la reflexión a 3.34\AA del cuarzo coincide con la reflexión a 3.33\AA de las illitas, a la intensidad de la reflexión a 3.34\AA del cuarzo, se le resta la correspondiente a la 9.99\AA de las illitas.

Una vez obtenidos los valores derivados de la división entre las intensidades de las reflexiones características y sus correspondientes poderes reflectantes, estos datos de recalcularon a 100%.

Los análisis semicuantitativos de las fracciones inferiores a 63μ se llevaron a cabo a partir de los difractogramas solvatados con etilenglicol. Las reflexiones utilizadas en este caso y los poderes reflectantes utilizados se muestran en la Tabla 2. La metodología para la semicuantificación es la misma que en el caso anterior.

Tabla 2.

Poderes reflectantes (PR) según Barahona (1974), a excepción de la siderita, recalculado a partir de Schultz (1964). El poder reflectante del cuarzo en 4.24\AA viene definido por Nieto (1983). Entre paréntesis, las reflexiones de cada mineral, medidas en \AA (Amstrong). MT=Muestra total, AO= Agregado orientado.

MINERALES EN MT	PR	MINERALES EN AO	PR
Cuarzo (3.34Å)	1.5	Cuarzo (4.24Å)	1
Minerales de la Arcilla (4.46Å)	0.1	Feldespato potásico (3.25Å)	1
Feldespato potásico (3.25Å)	1	Illita-Micas (10Å)	1
Plagioclasa (3.20Å)	1	Caolinita (7.1Å)	2.1
Siderita (2.79Å)	0.5		

2.4 ANÁLISIS QUÍMICOS POR FRX

Los análisis químicos por FRX se realizaron en los laboratorios Actlabs (Ontario, Canadá). Según la rutina seguida en este laboratorio, la pérdida por ignición (LOI) que incluye el H₂O, CO₂, S y otros volátiles fue calculada determinando la pérdida de peso de las muestras tras someterlas a 1000°C durante 2 horas. Se prepararon mezclas a partir de 0,75grs de muestras calcinadas y 9,75grs de metaborato de litio, tetraborato de litio y bromuro de Li. Las muestras fueron fundidas en crisoles de Pt y posteriormente analizadas en un equipo marca Panalytical Axios de longitud de ondas dispersivas.

Se ha determinado el contenido de los siguientes elementos para cada una de las muestras objeto de estudio: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃(T), MgO, K₂O, CaO y Na₂O, en los cuales su límite de detección es de 0,01%.

2.5 ANÁLISIS GRANULOMÉTRICOS

Los análisis granulométricos de las muestras se realizaron en el Instituto Pirenaico de Ecología (CSIC). Se utilizó un analizador de partículas Mastersizer 2000 de Malvern Panalytical. Una parte representativa de la muestra se dispersó en agua destilada antes de hacer las medidas.

3. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1 ANÁLISIS MINERALÓGICO POR DRX

Los resultados del análisis semicuantitativo de las muestras pueden consultarse en el apartado de Anexos, en el Anexo 1.

Se han agrupado los minerales presentes en tres grupos en función de su comportamiento:

- Al estar los feldespatos en proporciones muy minoritarias y no aportar plasticidad a la arcilla (al igual que el cuarzo), se han tratado de modo conjunto cuarzo + feldespato potásico + plagioclasas.
- Las arcillas, que aportan plasticidad a las muestras, se incluyen en otro grupo.
- La siderita, que aparece en tres muestras de las seis, al calcinarse libera CO₂ y aporta porosidad la cerámica, por eso se incluye en otro grupo.

3.1.1 Muestra total

Como puede apreciarse en la Figura 5, la mayoría de las muestras totales contienen mayor porcentaje de minerales de la arcilla que de cuarzo + feldespatos, salvo la muestra EDOFI, que tiene un 51% de cuarzo + feldespatos, un contenido ligeramente superior al contenido de minerales de la arcilla (47%).

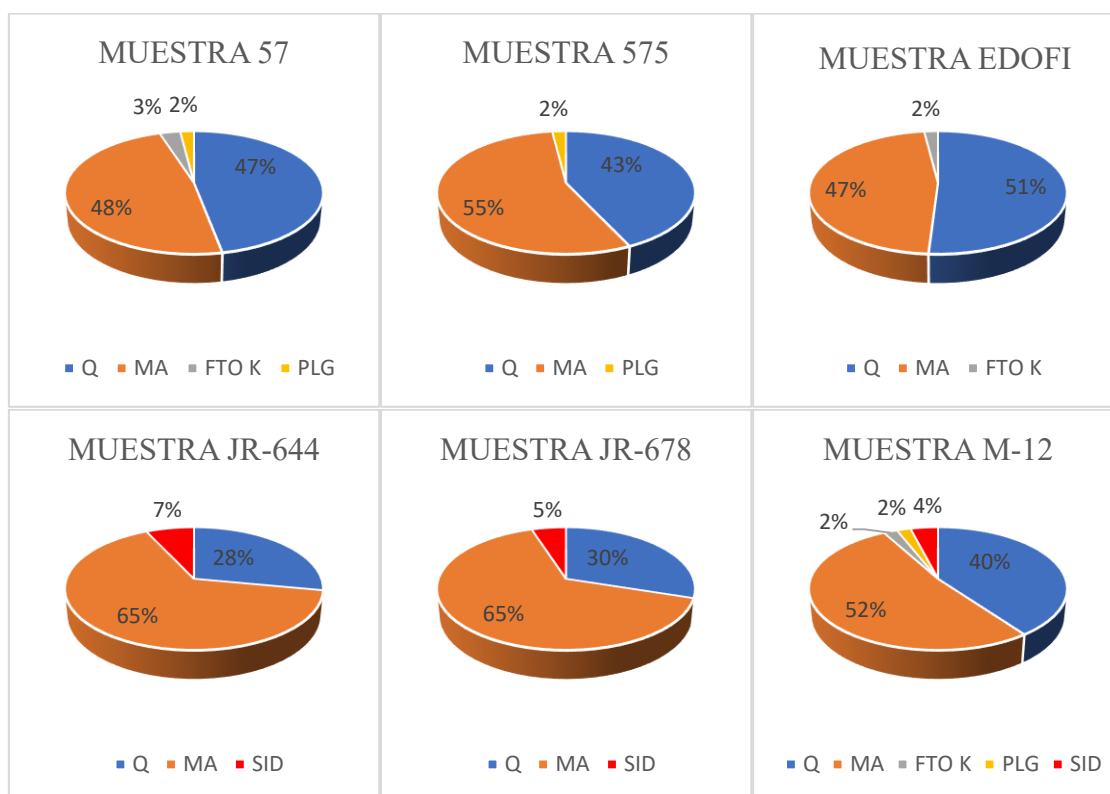


Figura 5. Mineralogía determinada por DRX en muestra total de las 6 muestras analizadas.

Todas las muestras tienen cuarzo + feldespatos y minerales de la arcilla. La M-12, JR-644 y JR-678 además tienen siderita. Las muestras JR-644 y JR-678 son las que contienen mayores porcentajes de minerales de la arcilla (65%).

3.1.2 Fracción 100-63 μ

Como se muestra en el apartado 3.2 (análisis granulométrico) las muestras JR-644 y JR-678 presentan contenidos muy bajos en esta fracción, si bien al trabajar con una cantidad de muestra significativa se pudieron realizar difractogramas de estas fracciones.

En esta fracción los únicos minerales que aparecen son cuarzo y siderita (Figura 6). 57, 575 y EDOFI exclusivamente tienen cuarzo. JR-644, JR-678 y M-12 contienen, además siderita. En JR-644 y JR-678 el porcentaje de siderita supera al de cuarzo. En la M-12 la siderita es minoritaria frente al cuarzo.

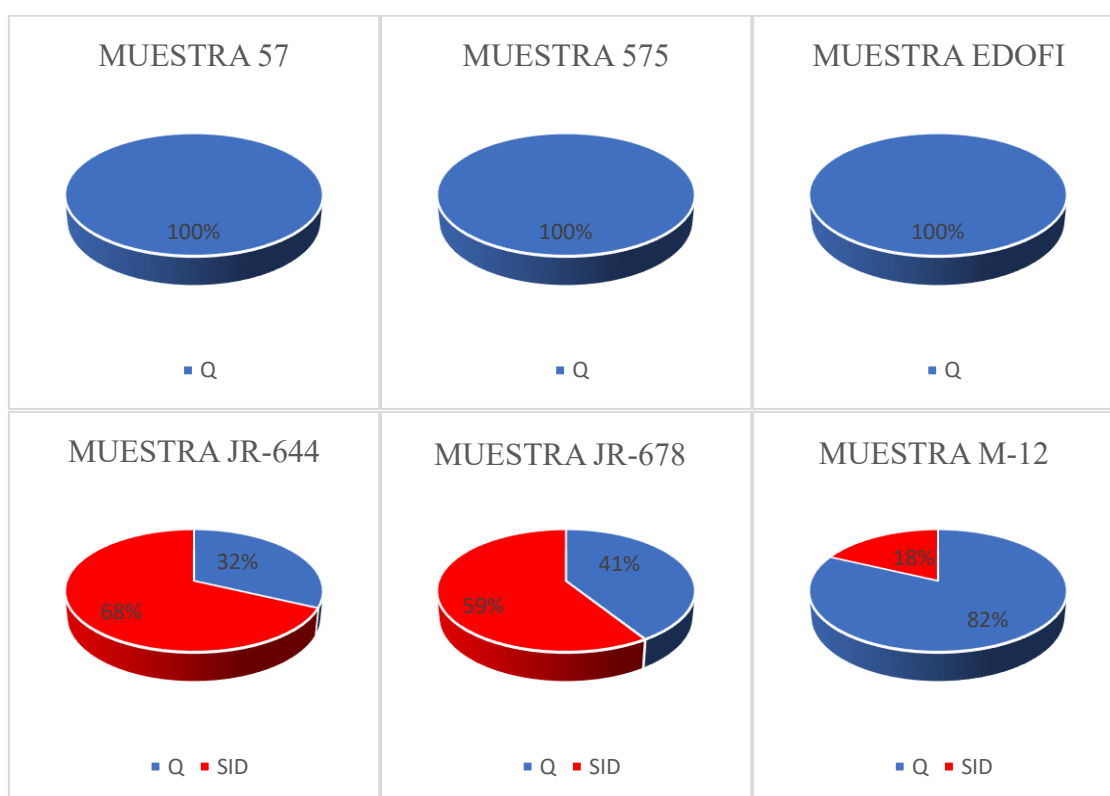


Figura 6. Mineralogía determinada por DRX en las fracciones 100-63 μ de las 6 muestras analizadas.

3.1.3 Fracción 63-20 μ

En ninguna de las muestras de las fracciones 63-20 μ se detecta siderita. Cuarzo, illita y caolinita están presentes en todas las muestras, excepto en 575. (Figura 7). En JR-644 y JR-678 el porcentaje de illita es muy superior al de los demás minerales. En todas las muestras el porcentaje de cuarzo en esta fracción es menor que en la fracción 100-63 μ .

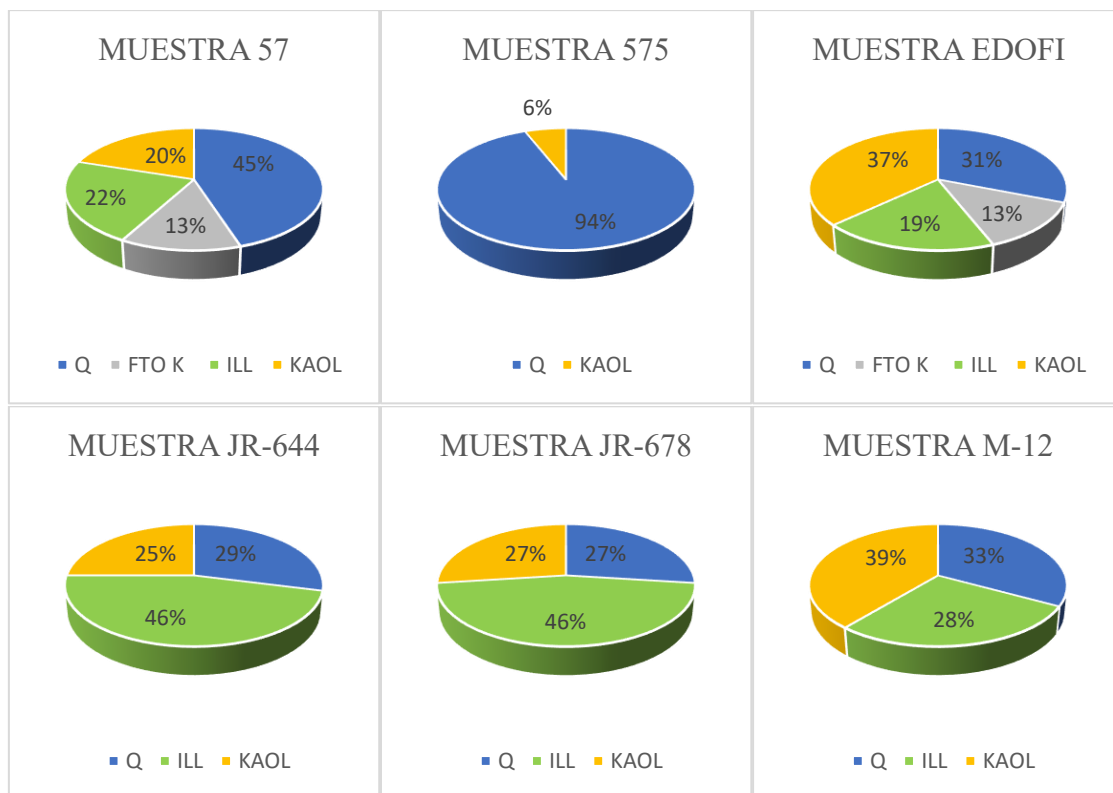
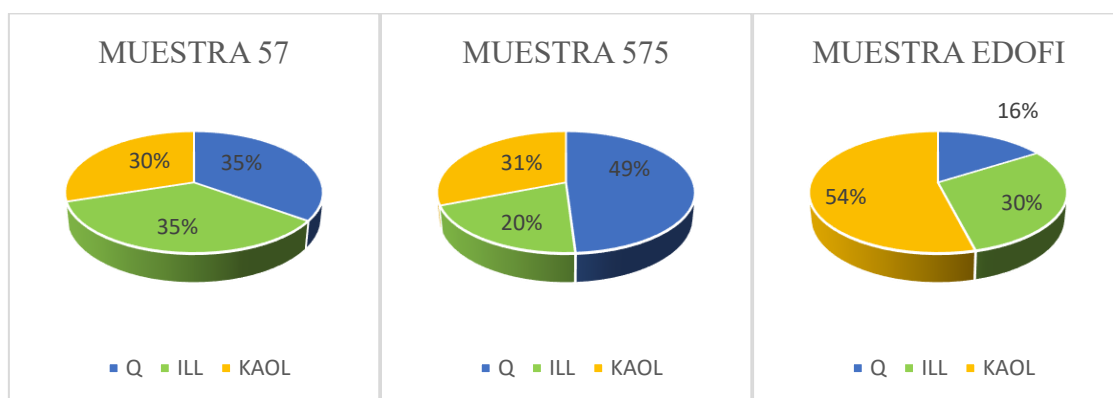


Figura 7. Mineralogía determinada por DRX en las fracciones 63-20 μ de las 6 muestras analizadas.

3.1.4 Fracción 20-2 μ

Todas las muestras están formadas por illita, caolinita y cuarzo (Figura 8). En todas las muestras, la fracción entre 20-2 μ contiene menor cuarzo que en la fracción 63-20 μ . Además, no se detecta feldespato potásico en ninguna de ellas.



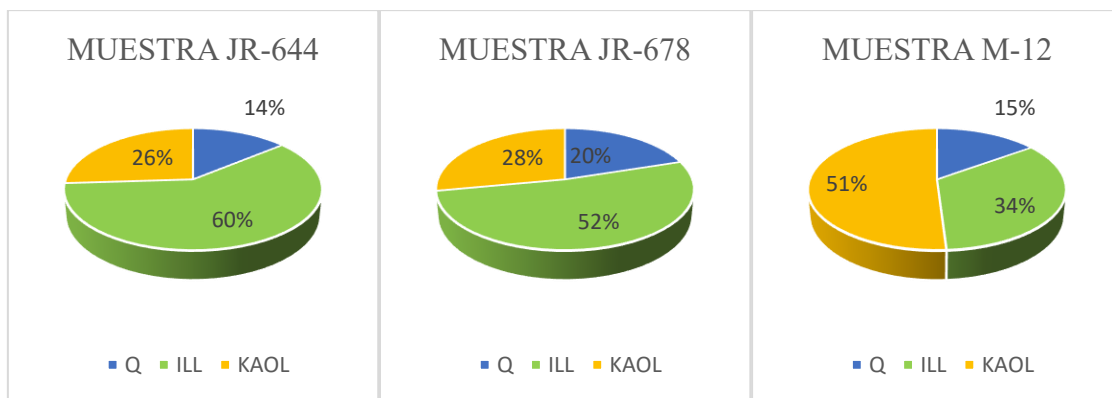


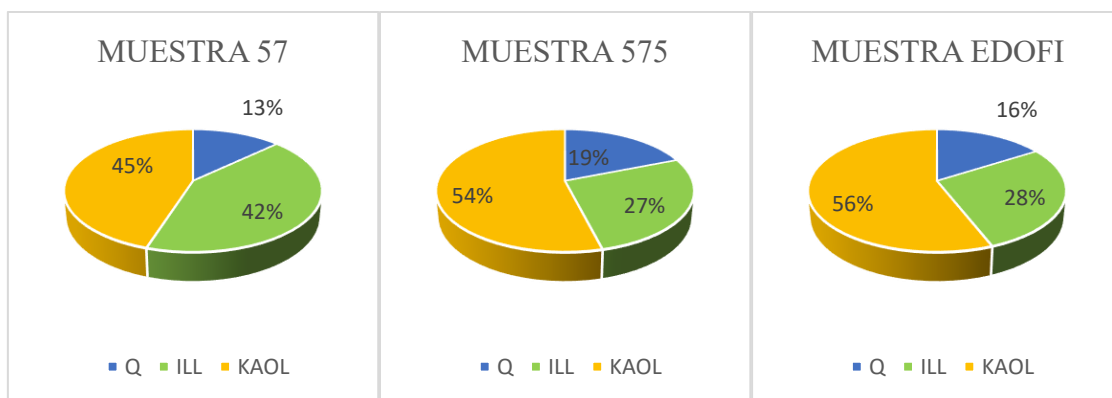
Figura 8. Mineralogía determinada por DRX en las fracciones 20-2 μ de las 6 muestras analizadas.

En las muestras JR-644 y JR-678 predomina la illita frente a la caolinita; en la muestra 57 los contenidos de estos dos minerales son similares y en las muestras 575, EDOFI y M-12 la caolinita supera a la illita.

3.1.5 Fracción 2-1 μ

En la fracción 2-1 μ de las muestras 57 y 575 aumenta el porcentaje de caolinita y de illita respecto a la fracción 20-2 μ , siendo considerablemente más alto en la 575 (Figura 9). En EDOFI, JR-644 y JR-678 aumenta el porcentaje de caolinita en la fracción 2-1 μ , pero disminuye el de illita.

El contenido en cuarzo en la fracción 2-1 μ de todas las muestras es inferior al de la fracción 20-2 μ , salvo en EDOFI, que tiene un contenido idéntico (16%) en ambas fracciones.



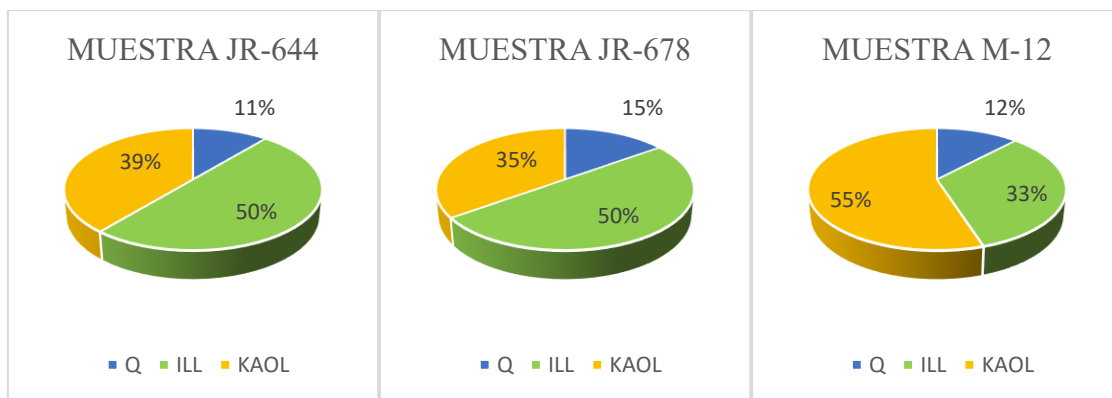


Figura 9. Mineralogía determinada por DRX en las fracciones 2-1 μ de las 6 muestras analizadas.

3.1.6 Fracción <1 μ

Comparando esta fracción con la fracción 2-1 μ , el porcentaje en caolinita aumenta en todas las muestras, y el de illita disminuye en todas las muestras, salvo en 575 y EDOFI, donde se mantiene constante. JR-688 y JR-644 son las que tienen contenidos en illita superiores, del orden del 40% (Figura 10).

No se detecta cuarzo en ninguna de las muestras. Todas están formadas por caolinita e illita y, en todas ellas, el contenido en caolinita es superior al de illita.

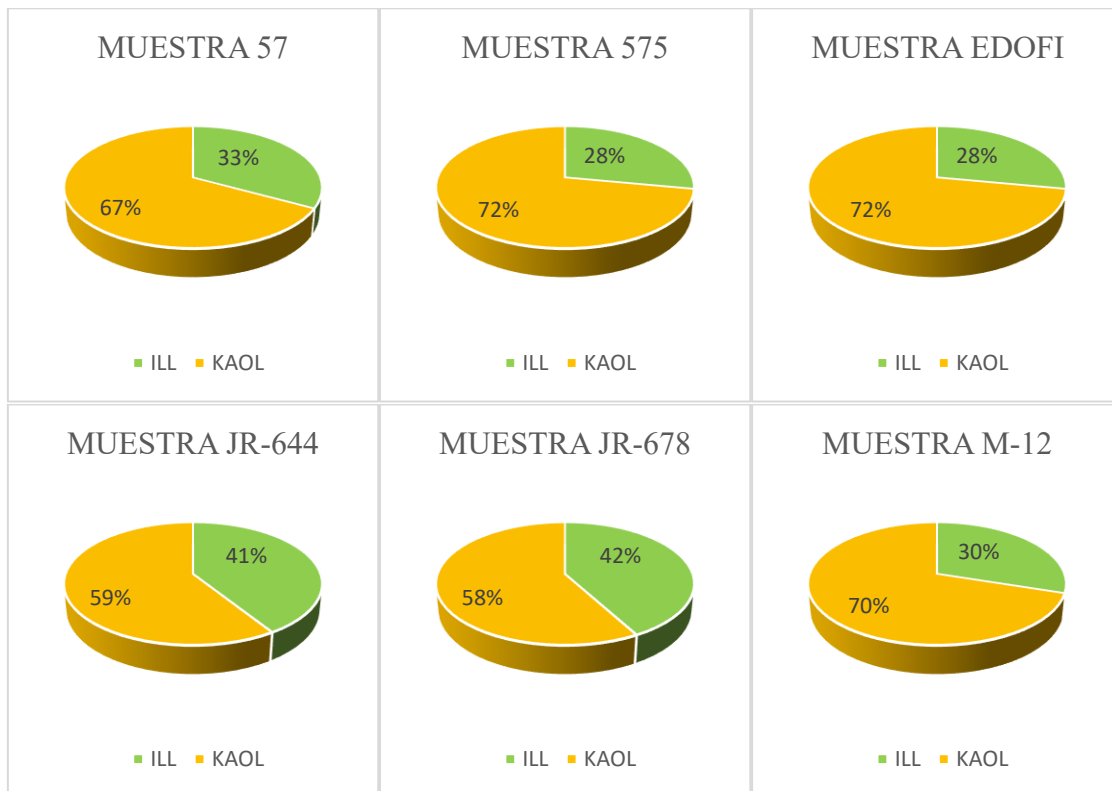


Figura 10. Mineralogía determinada por DRX en las fracciones <1 μ de las 6 muestras analizadas.

3.2 ANÁLISIS GRANULOMÉTRICOS

La Figura 11 muestra la distribución granulométrica de las 6 muestras analizadas. La Tabla 3 muestra el porcentaje de cada fracción que existe en cada una de las muestras estudiadas.

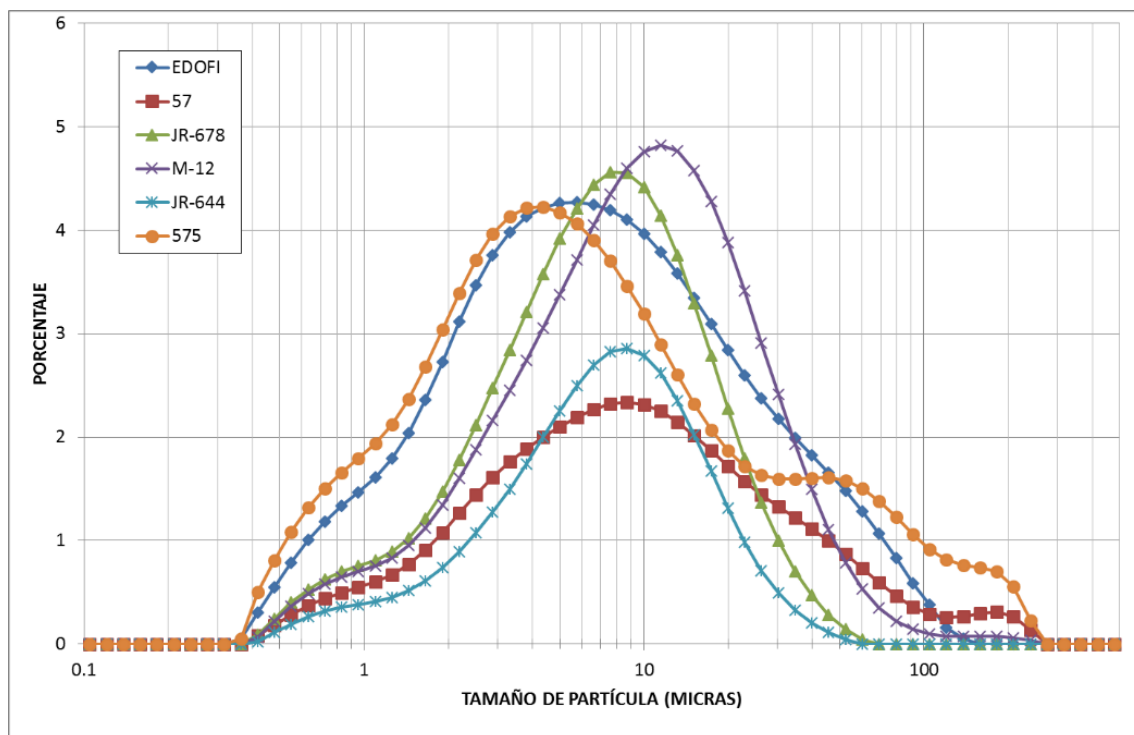


Figura 11. Distribución granulométrica de las muestras estudiadas.

En todas las muestras la fracción que más cantidad de material contiene es la fracción 20-2 μ , por lo tanto, las muestras son fundamentalmente limos. Las muestras JR-644 y JR-678 tienen proporciones muy bajas de la fracción entre 100-63 μ , y, son las muestras que alcanzan un mayor porcentaje en la fracción 20-2 μ . Las muestras 575 y EDOFI son las que tienen mayor contenido de partículas en la fracción inferior a 2 μ .

Tabla 3. Porcentaje en peso de cada una de las fracciones analizadas en las muestras objeto de estudio.

MUESTRA	FRACCIONES (%)				
	100-63 μ	63-20 μ	20-2 μ	2-1 μ	<1 μ
57	6,18	17,71	63,83	7,68	4,6
575	8,4	12,84	57,88	12,15	8,73
EDOFI	3,12	15,62	65,29	10,68	5,29
JR-644	0	6,93	82,53	6,55	3,99
JR-678	0,0028	7,99	79,99	7,43	4,59
M-12	1,43	17,19	71,86	5,89	3,63

Como se ha dicho anteriormente, el mayor porcentaje en peso de todas muestras se encuentra en la fracción 20-2 μ (fracción limo). Por debajo de 2 μ se define la fracción arcilla, y por encima de 20 μ la fracción arena. Para visualizar esta composición se dispone la Figura 12.

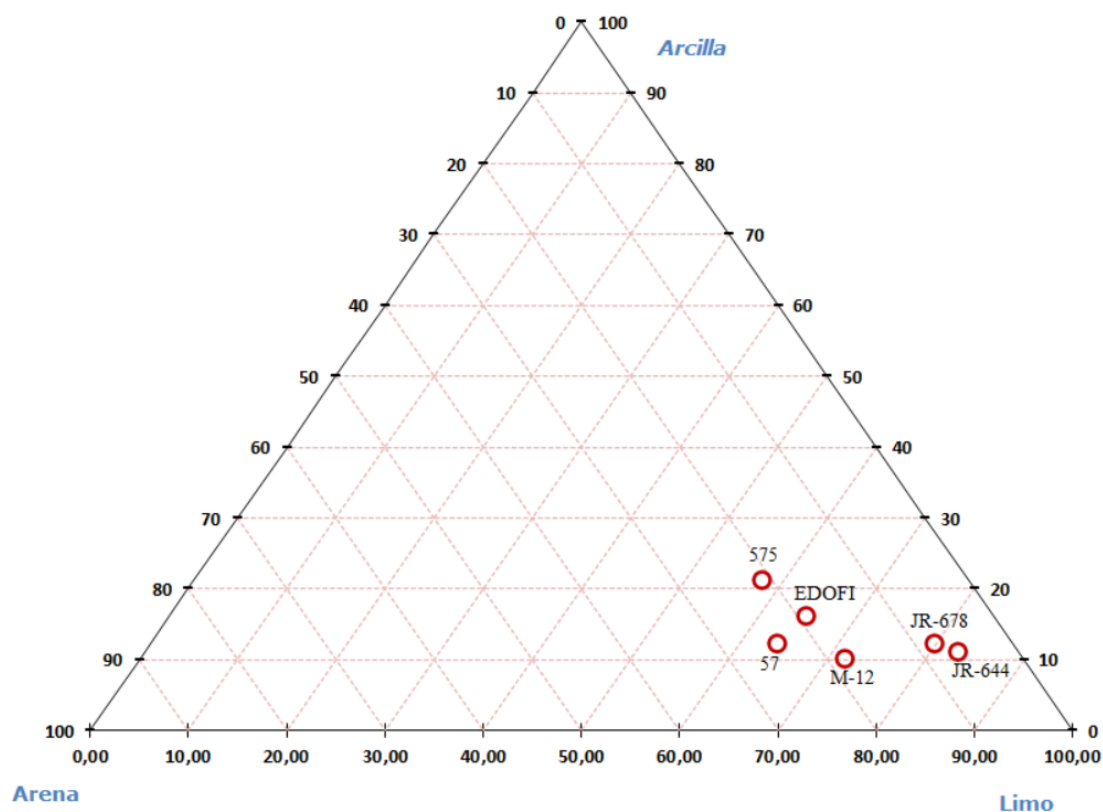


Figura 12. Diagrama triangular de la distribución granulométrica de las seis muestras estudiadas.

Las muestras 57, 575 y EDOFI son muestras con menor fracción limo que JR-644 y JR-678. Por contra, poseen más fracción arena y fracción arcilla. JR-644 y JR-678 son muestras muy similares, y M-12 está en un término medio entre un grupo y otro.

3.3 ANÁLISIS QUÍMICOS

Los resultados obtenidos respecto a los análisis químicos por FRX se muestran en la Tabla 4. En los anexos puede consultarse la tabla completa (Anexo 2).

Tabla 4.

Porcentaje en peso (%) de los elementos químicos más significativos en las seis muestras analizadas.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MgO	K ₂ O	CaO	Na ₂ O
Límite de detección	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
57	65,77	20,15	2,39	0,33	2,16	0,19	0,1
575	64,63	20,43	2,08	0,26	1,31	0,2	0,07
EDOFI	65,16	20,51	2,24	0,31	1,70	0,29	0,08
JR-644	57,01	25,26	2,60	0,62	3,82	0,24	0,2
JR-678	56,48	26,02	2,51	0,63	3,64	0,28	0,2
M-12	62,12	22,07	2,63	0,39	2,60	0,29	0,12

En relación con los análisis químicos (Tabla 4), cabe destacar el alto contenido en Al₂O₃ que presentan las muestras JR-644 y JR-678 en comparación con las demás. El aluminio es un elemento que se encuentra en el feldespato potásico, plagioclasas, illita y caolinita, fundamentalmente en estas dos últimas. El contenido en cuarzo y de SiO₂ de estas dos muestras es inferior al de las demás, y por lo tanto contienen más cantidad de minerales de la arcilla. Es por esto que el contenido en Al es superior en estas dos muestras.

Las tres muestras que contienen siderita (JR-644, JR-678 y M-12) tienen un porcentaje de Fe₂O₃ del orden de 2,55%, superior al resto.

La cantidad de MgO es mayor en JR-644 y JR-678 que, en el resto, ya que el Mg solo se encuentra en la illita, y el contenido de este mineral es muy superior en estas dos muestras que en las demás. Ocurre algo similar con el K₂O. El K se encuentra tanto en el feldespato potásico como en la illita, pero el contenido de feldespato potásico es insignificante en comparación con el de illita para todas las muestras, es por esto que en JR-644 y JR-678 el contenido en K₂O es muy superior que en el resto.

3.4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las muestras, como se indica anteriormente en el apartado 1.1 (introducción), se han agrupado en función de su viscosidad; las muestras 57, 575 y EDOFI en el grupo 1 (buena viscosidad) y las muestras JR-644, JR-678 y M-12 en el grupo 2 (baja viscosidad).

En relación con el grupo 2, las únicas muestras similares en muestra total son JR-644 y JR-678, que presentan cuarzo (30%), minerales de la arcilla (65%) y siderita (5%). M-12 contiene también más minerales de la arcilla que cuarzo (52% frente a 40%), además de presentar siderita (4%), feldespato potásico y plagioclasa (ambos 2%).

Respecto al grupo 1, la muestra 57 contiene cantidades similares de minerales de la arcilla y cuarzo (48% y 47%, respectivamente), y de feldespato potásico y plagioclasa (3% y 2%, respectivamente). La muestra 575 contiene un 55% de minerales de la arcilla, un 43% de cuarzo y un 2% de plagioclasa. Esta muestra contiene además un

47% de minerales de la arcilla, menor porcentaje que cuarzo (51%), y además un 2% de feldespato potásico.

Las muestras del grupo 1 se caracterizan por contener exclusivamente cuarzo en la fracción 100-63 μ . En cambio, las del grupo 2, además de cantidad variables de cuarzo en la fracción 100-63 μ (del orden de 35% en JR-644 y JR-678 y 82% en M-12) contienen siderita (del orden de 65% en JR-644 y JR-678 y 18% en M-12).

Las fracciones 63-20 μ de las muestras del grupo 2 contienen cuarzo, caolinita e illita, teniendo JR-644 y JR-678 un elevado contenido en illita (46%), superior al de cuarzo y caolinita (27% ambos), mientras que en M-12 el contenido de illita (28%) no supera al de caolinita (39%). Respecto a las muestras del grupo 1, 57 y EDOFI contienen, además de cuarzo, illita y caolinita, feldespato potásico (13%), y la muestra 575 que tiene un 94% de cuarzo y un 6% de caolinita, carece de illita y de feldespato potásico, por lo que no presentan similitud mineralógica en esta fracción granulométrica.

En la fracción 20-2 μ , predomina la caolinita sobre la illita en las muestras 575 (31% sobre 20%) y EDOFI (54% sobre 30%), mientras que en la 57, la caolinita es ligeramente inferior a la illita (30% y 35%, respectivamente). Lo contrario ocurre en JR-644 y JR-678, del grupo 2, donde en ambas predomina la illita sobre la caolinita (orden de 55% sobre 28%). Sin embargo, M-12 tiene un contenido en caolinita (51%) superior al de illita (34%).

En las fracciones entre 2 y 1 μ , en las muestras del grupo 1 el contenido en caolinita (~50%) supera al de illita (~40% para 57 y 30% para las otras dos). En las muestras del grupo 2, en JR-644 y JR-678 el contenido en illita sigue siendo superior al contenido en caolinita (50% frente a un 35%) mientras que en la M-12 el contenido en caolinita es superior al de la illita (55% vs. 33%). Las muestras del grupo 1, junto con M-12, son muestras más caolínicas, JR-644 y JR-678 son muestras más illíticas.

Cuando el tamaño de partícula es inferior a 1 μ , el contenido en caolinita para las seis muestras es superior al de illita. Respecto al grupo 1, 575 y EDOFI tienen un 72% de caolinita frente a un 28% de illita, y 57 contiene un 67% de caolinita y un 33% de illita. En cuanto al grupo 2, JR-644 y JR-678 contienen en torno a un 60% de caolinita y un 40% de illita, y M-12 un 70% de caolinita y un 30% de illita.

En resumen, en relación con la mineralogía de las diversas fracciones, las muestras del grupo 1 carecen de siderita y la fracción 100-63 μ está formada exclusivamente por cuarzo, y en las fracciones más finas (< 2 μ) el contenido de caolinita es siempre superior al de illita.

Si se comparan las fracciones inferiores a 63 μ de las tres muestras del grupo 2, se observa que JR-644 y JR-678 son similares, siempre el contenido de la illita superar al de la caolinita. En cambio, en la M-12 no se observa esto. La única característica común que presentan estas tres muestras en cuanto a la mineralogía de las fracciones es que las tres poseen siderita.

Respecto a los análisis granulométricos, la moda en las muestras del grupo 1 es menor (o similar) que en las muestras del grupo 2. 575 y EDOFI, del grupo 1, tienen la moda en 4,37 μ y 5,74 μ respectivamente, y la 57, tiene la moda en 8,71 μ . Las modas de

la JR-644 y JR-678 son $8,71\mu$ y $7,59\mu$, respectivamente. M-12 tiene un valor modal más alto que el resto, en $13,18\mu$.

En las muestras del grupo 1, el contenido en la fracción $100-63\mu$ es superior al de las muestras del grupo 2 (de 3,12% a 8,4% en el grupo 1, e inferior al 1,43% en el grupo 2). Si observamos las distribuciones granulométricas de cada muestra (Tabla 3), la fracción más abundante en las seis muestras es la fracción $20-2\mu$, que va desde un 58% hasta 65% para el grupo 1, y desde 71% a 82% para el grupo 2.

El contenido de la fracción $2-1\mu$ es del orden del 10% para las muestras del grupo 1, y del orden del 6% para las del 2. Respecto a la fracción más fina ($< 1\mu$), las muestras del grupo 1 contienen entre 6 y 7% y del orden de 4% para las del grupo 2.

La fracción $63-20\mu$ se ha de tener como excepción, ya que el contenido en esta fracción en 57, 575 y EDOFI (~15%) es superior a los contenidos de las muestras de JR-644 y JR-678 (7%). Sin embargo, el contenido en la fracción $63-20\mu$ en la muestra M-12 es de 17,19%.

Respecto a los análisis químicos, el contenido en SiO_2 en las muestras del grupo 1 (57, 575 y EDOFI) es superior (del orden de 65%) al de JR-644 y JR-678 que es de 57%, y también al de M-12 (62,12%). Todo lo contrario, ocurre con el resto de elementos químicos analizados, ya que el contenido de todos estos en las muestras del grupo 2 (JR-644, JR-678 y M-12) es superior al de las del grupo 1.

A continuación, se muestran los valores de los elementos químicos en las muestras del grupo 2 frente a los contenidos en las del grupo 1: Al_2O_3 , 24% frente a 20%; Fe_2O_3 , 2,55% frente a 2,2%; MgO , 0,50% frente a 0,3%; K_2O , 3,2% frente a 1,8%; Na_2O , 0,2% frente a 0,1%. El CaO está en muy bajas y constantes proporciones en las seis muestras (0,2-0,3%). Por tanto, las muestras de grupo 1 tienen mayor contenido en SiO_2 y menor contenido en Al_2O_3 que las del grupo 2.

Características comunes entre las muestras del grupo 1:

El contenido en cuarzo en muestra total de estas tres muestras es superior al contenido en cuarzo en muestra total de las muestras del grupo 2. Las muestras 57, 575 y EDOFI contienen en la fracción $100-63\mu$ un 100% de cuarzo. Ninguna tiene siderita. Para las fracciones $< 2\mu$ el contenido en caolinita siempre es superior al de illita en las tres muestras. La fracción más abundante es la $20-2\mu$. En los análisis granulométricos, se observa que la moda de estas muestras es inferior a 10μ . El contenido de partículas de estas muestras es superior al del grupo 2 en las fracciones $100-63\mu$, $63-20\mu$ (exceptuando M-12), $2-1\mu$ y $< 1\mu$. Poseen alto contenido en SiO_2 , y bajos contenidos en los demás elementos químicos analizados, salvo en el CaO , donde los valores son constantes.

Características comunes entre las muestras del grupo 2:

Las muestras JR-644 y JR-678 contienen en muestra total minerales de la arcilla (65% ambas), cuarzo y siderita. En la fracción $100-63\mu$ ambas contienen cuarzo (32% y 41% respectivamente), y un elevado porcentaje de siderita. En todas las fracciones $< 63\mu$ el contenido en illita es superior al de caolinita, excepto por debajo de 1μ , que predomina

la caolinita. La fracción más abundante es la 20-2 μ , y la menos abundante es la más grosera. Los porcentajes granulométricos en todas las fracciones para ambas muestras son muy similares. El contenido en SiO₂ es inferior a las muestras del grupo 1 y a M-12 del grupo 2. El resto de elementos químicos presentan contenidos superiores al resto de las muestras (exceptuando el Fe₂O₃ en M-12 y el CaO). La composición química de las dos muestras es similar.

En muestra total, M-12 contiene cuarzo, minerales de la arcilla (52%), feldespato potásico, plagioclasa y siderita. En la fracción 100-63 μ contiene cuarzo y siderita (un 18% de siderita, menos que las dos muestras de su grupo). En las fracciones < 63 μ el contenido en caolinita es superior al de illita. Se asemeja bastante a EDOFI por debajo de 20 μ en cuanto a porcentaje de minerales en todas fracciones. Es la muestra que más alta tiene la moda, en 13,18 μ . Como ocurre con las muestras de su grupo, el contenido de material en la fracción 20-2 μ es superior al del grupo 1, y en las fracciones 100-63 μ y < 2 μ inferior. Se diferencia del resto de su grupo en la fracción 63-20 μ , donde el contenido de material es más parecido al del grupo 1 (17,19%). Respecto a los análisis químicos, es la muestra que más porcentaje en Fe₂O₃ tiene (2,63%). En el resto de los elementos químicos analizados, parece que el porcentaje es intermedio entre el grupo 1 y el 2, exceptuando el porcentaje de CaO (0,29%), que es superior al resto de las muestras (igual en EDOFI).

Si se pretende que las muestras del grupo 2 sean similares a las del grupo 1, para que mejoren su comportamiento cerámico, se proponen las siguientes correcciones:

Para la fracción 100-63 μ , eliminar la siderita, e incrementar el contenido de cuarzo en esta fracción en torno a un 5-6% para que el porcentaje en peso de las muestras de ambos grupos sean similares.

En la fracción 20-2 μ el contenido de material en las muestras del grupo 2 supera al del grupo 1 en un 20% aproximadamente. Como no es posible disminuir el contenido en el grupo 2 para asemejarlo al grupo 1, se debería aumentar en un 20% el contenido de material en las muestras del grupo 1. De este modo, las demás fracciones del grupo 1 disminuirían su contenido hasta ser semejantes ambos grupos de muestras.

En la fracción 2-1 μ , en JR-644 y JR-678 el contenido de illita debería ser inferior al de caolinita, como ocurre en las otras cuatro, por lo que habría que incrementar el contenido en caolinita en la fracción 2-1 μ .

Respecto a los análisis químicos, JR-644 y JR-678 deberían de aumentar el contenido de SiO₂, añadiendo cuarzo en la fracción 100-63 μ , en un 7-8% para asemejarse a las demás, y de este modo disminuiría el contenido en Al₂O₃. De este modo, al incrementar el contenido en sílice disminuiría el contenido en los otros elementos, asemejándose al grupo 1. Ya se ha comentado que M-12 tiene un contenido intermedio entre ambos grupos en elementos químicos, (excepto para el Fe₂O₃ y el CaO, donde es superior) por lo tanto, se debería de aumentar un 3% el contenido en SiO₂ en muestra total.

4. CONCLUSIONS

The viscosity of the ceramic slips used for the manufacture of sanitary ware is controlled by:

- The content of quartz/SiO₂ and Al₂O₃/clay mineral.
- The presence/absence of siderite in the coarse fraction such as 100-63 μ fraction.

If the ceramic slips have too low viscosity/fluency of the ceramic slips this can be corrected as follows:

- Eliminate the siderite content in the 100-63 μ fraction by sieving.
- Increase the quartz and SiO₂ content in the mentioned fraction.

5. BIBLIOGRAFÍA

Aguilar, M. J., Ramírez del Pozo, J. y Riba, O. (1971): Algunas precisiones sobre la sedimentación y paleontología del Cretácico inferior en la zona de Utrillas-Villarroya de los Pinares. *Estudios Geológicos*, 27: 497-512.

Barahona, E. (1974): *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis doctoral, Univ de Granada, 398 p.

Brunton, G. (1955): Vapour glycolation. *American Mineralogists*, 40: 124-126.

González Díez, I. (2003): Arcillas cerámicas de construcción y cerámica fina. Impacto ambiental provocado por su extracción. En: *MINERALOGÍA APLICADA* (E. Galán Huertos, eds.). EDITORIAL SÍNTESIS, Sevilla, 83-103.

Manning, D. A. C. (1995): *Introduction to Industrial Minerals*. Chapman & Hall, Cambridge University Press, 276.

Martin, D. J. (en línea). Program for Qualitative and Quantitative Powder X-Ray Diffraction Analysis (PXRD). X PowderX Ver.2016.01.15 (fecha de consulta: 06/10/2020). Disponible en: <<http://www.xpowder.com/images/aboutxpowderx.png>>

Nieto García, F. (1983): *LAS CLORITAS DE LAS CORDILLERAS BÉTICAS*. Tesis doctoral, Univ de Granada, 249 p.

Querol, X., Salas, R., Pardo, G. y Ardevol, L., (1992): Albion coal-bearing deposits of the Iberian Range in northeastern Spain. En: *Controls on the Distribution and quality of Cretaceous Coals* (P. J. McCabe y J. T. Parrish, eds.). The Geological Society of America, Boulder, Colorado, 193-208.

Salas, R. y Casas, A. (1993): Mesozoic extensional tectonics, stratigraphy and cristal evolution during the Alpine cycle of the Eastern Iberian basin. *Tectonophysics*, 228: 33-35.

Sánchez, C. J. (2001): El procesado cerámico. En: *Materias Primas y Métodos de Producción de Materiales Cerámicos* (J. Jiménez Millán, eds.). Sociedad Española de Arcillas, Jaén, 97-116.

Sanfeliu Montolio, T. y Cepriá, J. J. (2001): Arcillas de uso cerámico. En: *Materias Primas y Métodos de Producción de Materiales Cerámicos* (J. Jiménez Millán, eds.). Sociedad Española de Arcillas, Jaén, 1-17.

Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geological Survey Professional Paper*, 391-c: 1-31.

Soria, A. R., Meléndez, A. y Liesa, C. L. (1997): Tectónica extensional cretácica en la subcuenca de Oliete (Cordillera Ibérica central). *Geogaceta*, 22: 203-206.

ANEXOS

Anexo 1.
Resultados (en porcentaje) de los análisis semicuantitativos de las muestras estudiadas.

	Muestra desorientada							Etilenglicol											
	Muestra total					250-63micras		63-20micras				20-2micras			2-1micra			<1micra	
MUESTRAS	Q	M A	FTO K	PL G	SI D	Q	SID	Q	FTO K	ILL	KAOL	Q	ILL	KAOL	Q	ILL	KAOL	ILL	KAOL
57	47	48	<5	<5		100		45	13	22	20	35	35	30	13	42	45	33	67
575	43	55		<5		100		94			6	49	20	31	19	27	54	28	72
EDOFI	51	47	<5			100		31	13	19	37	16	30	54	16	28	56	28	72
JR-644	28	65			7	32	68	29		46	25	14	60	26	11	50	39	41	59
JR-678	30	65			5	41	59	27		46	27	20	52	28	15	50	35	42	58
M-12	40	52	<5	<5	<5	82	18	33		28	39	15	34	51	12	33	55	30	70

Anexo 2.

Resultados obtenidos en fluorescencia de rayos X (FRX) de todos los elementos químicos analizados.

Analyte Symbol	Co3O4	CuO	NiO	SiO2	Al2O3	Fe2O3(T)	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	Cr2O3	V2O5	LOI	Total
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Symbol																	
Detection Limit	0,005	0,005	0,003	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,003		0,01
Analysis Method	FUS- XRF	FUS- XRF	FUS- XRF	FUS- XRF	FUS- XRF	FUS-XRF	FUS- XRF	FUS- XRF	FUS- XRF	FUS- XRF	FUS- XRF	FUS- XRF	FUS- XRF	FUS- XRF	FUS- XRF	GRAV	FUS- XRF
57	< 0.005	< 0.005	0,006	65,77	20,15	2,39	0,014	0,33	0,19	0,1	2,16	1,05	0,05	0,03	0,019	7,39	99,64
M-12	< 0.005	< 0.005	0,009	62,12	22,07	2,63	0,016	0,39	0,29	0,12	2,6	1,01	0,07	0,03	0,02	7,61	98,99
JR-644	< 0.005	0,005	0,011	57,01	25,26	2,6	0,006	0,62	0,24	0,2	3,82	0,93	0,06	0,02	0,024	8,7	99,51
J-678	< 0.005	0,005	0,011	56,48	26,02	2,51	0,007	0,63	0,28	0,2	3,64	0,94	0,06	0,04	0,024	8,77	99,62
575-576	< 0.005	< 0.005	0,003	64,63	20,43	2,08	0,011	0,26	0,2	0,07	1,31	1,12	0,04	0,02	0,017	8,38	98,57
EDOFI	< 0.005	< 0.005	< 0.003	65,16	20,51	2,24	0,005	0,31	0,29	0,08	1,7	1,12	0,04	0,02	0,021	7,93	99,42